

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
26. Juli 2001 (26.07.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 01/52981 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **B01J 20/32**,  
20/20, C01B 31/08, B01J 21/18, A61K 9/14

74, 45770 Marl (DE). **WEBER, Andreas** [DE/DE];  
Rossstrasse 4, 47058 Duisburg (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/00503

(81) **Bestimmungsstaaten (national)**: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:  
17. Januar 2001 (17.01.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(84) **Bestimmungsstaaten (regional)**: ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), curasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(30) Angaben zur Priorität:  
100 02 080.1 17. Januar 2000 (17.01.2000) DE  
100 24 312.6 17. Mai 2000 (17.05.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V.** [DE/DE]; Leonrodstrasse 54, 80636 München (DE).

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **GUDERIAN, Joachim** [DE/DE]; Eckener Strasse 62, 44581 Castrop-Rauxel (DE). **HEIL, Volker** [DE/DE]; Lessingstrasse 52, 44147 Dortmund (DE). **JELEN, Erich** [DE/DE]; Johannesstrasse

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR MODIFYING THE SURFACES OF FINE-POROUS ADSORBENTS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR MODIFIZIERUNG DER OBERFLÄCHEN VON FEINPORÖSEN ADSORBENTEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for modifying the (inner) surfaces of an MMMS-porous adsorbent or of a mixture of a number of MMMS-porous adsorbents having a pore diameter  $\leq 200$  nm. The absorbent(s) is/are brought into contact with a fluid which is placed under supercritical conditions and which dissolves one or more modifying agents and/or contains the same in a dispersed manner. The modifying agent is dissolved and/or dispersed in the fluid either before or while the absorbent(s) is/are brought into contact with the fluid.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Modifizierung der (inneren) Oberflächen eines MMMS-porösen Adsorbens oder eines Gemisches mehrerer MMMS-poröser Adsorbentien mit einem Porendurchmesser  $\leq 200$  nm. Diese werden gelöst und/oder dispergiert enthält. Das Modifizierungsmittel wird entweder vor oder während des Kontaktierens in dem Fluid gelöst und/oder dispergiert.

WO 01/52981 A1

## Verfahren zur Modifizierung der Oberflächen von feinporösen Adsorbentien

### Beschreibung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Modifizierung der Oberflächen feinporöser Adsorbentien, bei dem sich die feinporösen Adsorbentien in einem überkritischen Fluid befinden und das Modifizierungsmittel in diesem Fluid gelöst und/oder dispergiert wird.

Je nach Größe der Poren unterscheidet man grobporöse (Porendurchmesser  $\geq 20 \mu\text{m}$ ) und feinporöse Substanzen (Porendurchmesser  $\leq 20 \mu\text{m}$ ). Nach IUPAC lassen sich die Feinporen weiter in Makroporen (Porendurchmesser  $> 50 \text{ nm}$ ), Mesoporen (Porendurchmesser  $2\text{-}50 \text{ nm}$ ), Mikroporen (Porendurchmesser  $0,4\text{-}2 \text{ nm}$ ) und Submikroporen (Porendurchmesser  $< 0,4 \text{ nm}$ ) einteilen. Stoffe, die Makro- und/oder Meso- und/oder Mikro- und/oder Submikroporen enthalten, werden auch als MMMS-poröse Stoffe bezeichnet.

Neben Erscheinungen der Kapillarität, Transportphänomen u.a. weisen MMMS-poröse Feststoffe eine stark vergrößerte Oberfläche auf, die umso größer ist, je höher die Anzahl und je geringer die Größe der vorhandenen Poren ist. Dabei wird im allgemeinen zwischen innerer und äußerer Oberfläche unterschieden. Soweit es sich nicht um Kapillarkondensation oder verwandte Effekte handelt, welche ihrem Wesen nach auf innere Oberflächen oder hinreichend enge Partikelzwischenräume beschränkt sind, treten die an inneren Oberflächen ablaufenden Vorgänge jedoch auch an äußeren Oberflächen auf.

Adsorbentien sind meist feste Stoffe, die aufgrund ihrer großen Oberfläche befähigt sind, bestimmte Substanzen aus gasförmigen oder flüssigen Mischungen an ihrer Grenzfläche anzureichern (zu adsorbieren). Je größer die Gesamtoberfläche des Adsorbens pro Volumeneinheit ist, desto höher ist seine Adsorptionsfähigkeit. Deshalb sind feinporöse Stoffe mit großen inneren Oberflächen im allgemeinen gute Adsorbentien. Die gebräuch-

- Auch eine Imprägnierung äußerer Substratoberflächen oder grobporöser Substanzen mittels überkritischer Fluide wird im Stand der Technik beschrieben (DE 42 02 320 A1, DE 44 04 839 A1). Die Anlagerung bzw. das Aufbringen von Stoffen an äußere Oberflächen oder in Grobporen folgt jedoch anderen physikalischen und chemischen Gesetzmäßigkeiten als diejenige in MMMS-Poren mit einem Porendurchmesser von  $\leq 200$  nm. Letztere wird durch ausschließlich in MMMS-Poren auftretende Phänomene derart geprägt, dass ein Anlagerungsverfahren an äußere Substratoberflächen oder grobporöse Substanzen nicht mit einem solchen von MMMS-poröse Adsorbentien vergleichbar ist.
- 10 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, die Nachteile des Standes der Technik zu überwinden und ein technisch und wirtschaftlich vorteilhaftes Verfahren zur Modifizierung der Oberflächen von feinporösen Adsorbentien mit einem Porendurchmesser  $\leq 200$  nm, insbesondere der inneren Oberflächen, bereitzustellen, bei dem die Poreninnenwände, insbesondere auch von Mikro- und Submikroporen, einer Modifizierung unterzogen werden. Insbesondere soll das Verfahren qualitativ hochwertige Oberflächenmodifizierungen, d.h. die Herstellung selektiver und katalytisch wirksamer Adsorbentien, ermöglichen.

- 20 Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die kennzeichnenden Merkmale des Hauptanspruchs gelöst. Spezielle Verfahrensmerkmale sind in den Unteransprüchen beschrieben.

- Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Modifizierung der (inneren) Oberflächen wird ein feinporöses Adsorbens oder ein Gemisch mehrerer feinporöser Adsorbentien mit einem Porendurchmesser  $\leq 200$  nm verwendet. Nach der Eingangs erwähnten Klassifizierung handelt es sich folglich bei den verwendeten Substraten um MMMS-poröse Adsorbentien. Diese werden mit einem Fluid kontaktiert, welches sich unter überkritischen Bedingungen befindet und ein oder mehrere Modifizierungsmittel gelöst und/oder dispergiert enthält. Vorzugsweise lässt man die feinporösen Adsorbentien jedoch von dem überkritischen Fluid um- bzw. durchströmen, da dies zu besonders effektiven Resultaten bei der erfindungsgemäßen Modifizierung führt. Das Modifizierungsmittel wird entweder vor oder während des Kontaktierens in dem Fluid gelöst und/oder dispergiert.

- Die Oberflächenmodifizierung erfolgt durch Aufbringung der gelösten und/oder dispergierten Modifizierungsmittel auf die Oberfläche der MMMS-porösen Substanzen, insbesondere auf die innere Oberfläche. Da – wie Eingangs erwähnt – die an inneren Oberflächen ablaufenden Vorgänge jedoch auch an äußeren Oberflächen ablaufen, ist hier unter der (inneren) Oberfläche feinporöser Adsorbentien sowohl die innere wie auch die

lichsten Adsorbentien sind Aktivkohlen, Aluminiumoxide, Kieselgele, Ruße, Zeolithe. Diese können beispielsweise in der Filtration und der Adsorption oder in der Dünnschicht- und Adsorptionschromatographie als stationäre Phase verwendet werden.

- 5 Die Eigenschaften von feinporösen Stoffen können durch das Aufbringen von Zusatz- und/oder Hilfsstoffen auf der inneren (und äußeren) Oberfläche gezielt beeinflusst werden, d.h. die innere (und äußere) Oberfläche des porösen Festkörpers wird modifiziert. Die Modifizierung der inneren (und äußeren) Oberfläche poröser Stoffe ist u.a. eine der gebräuchlichsten Herstellungsmethoden für Katalysatoren. Um die selektiven Adsorptionseigenschaften oder das katalytische Verhalten der Aktivkohle zu erzielen oder zu verbessern werden Aktivkohlen modifiziert z.B. mit Kupfer, Chrom oder Zink, mit Mangandioxid, mit elementarem Schwefel, mit Edelmetallen wie Silber oder Palladium oder mit metallorganischen Verbindungen wie Cobalt-Phthalocyanin. In einigen Fällen werden die gewünschten Eigenschaften erst durch eine der Modifizierung nachgeschaltete chemische Umsetzung erzielt, beispielsweise wird durch die Behandlung von Aktivkohle mit Eisensalzen und anschließende Umsetzung der Eisensalze zu Eisen(III)-oxid Aktivkohle erhalten, die eine Abtrennung von schwefelhaltigen Komponenten aus sauerstoffarmen Gasmischungen ermöglicht (O. Vohler et al., Carbon – Activated Carbon, in: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6<sup>th</sup> Edition, 1999).

- 20 Allgemein wird bei der Modifizierung feinporöser Adsorbentien nach dem Stand der Technik das Adsorbens mit einer flüssigen Lösung, die die betreffenden Wirkstoffe (Modifizierungsmittel) enthält, getränkt. Beispielsweise beschreibt die US 5,540,759 die Imprägnierung von Aktivkohle und Kohlenstoffmolekularsieben mit wässrigen Lösungen von Übergangsmetallen. Die US 4,072,479 offenbart die Imprägnierung von Aktivkohlebetten mit einer NaOH-Lösung zur Verbesserung der Geruchsfiltereigenschaften. In der US 5,496,785 wird über die zweifache Imprägnierung von Aktivkohle mit Metallsalzen in wässrigen oder organischen Lösungsmitteln berichtet. Bei der Imprägnierung mit flüssigen Lösungen verbleiben jedoch Lösungsmittelreste in dem MMMS-porösen Adsorbens und erniedrigen dadurch die Adsorptionskapazitäten. Alternativ müssen die Lösungsmittelreste mit entsprechendem Energieaufwand ausgetrieben werden. Dieses Austreiben wird bei MMMS-porösen Substanzen zusätzlich durch Kapillarkondensationseffekte erschwert, die mit abnehmender Porengröße zunehmen. Auch sind zum Entfernen des Lösungsmittels innerhalb vertretbarer Zeiträume Temperaturen notwendig, die aus sicherheitstechnischen Gründen eine kostenintensive Inertisierung erfordern und es kommt zu einer Beeinflussung der auf den Adsorbentien aufgetragenen Imprägnierungsmittel.

äußere Oberfläche zu verstehen. Bei der Aufbringung der Modifizierungsmittel können einerseits die im überkritischen Fluid gelösten Substanzen an der (inneren) Oberfläche des feinporösen Adsorbens angelagert d.h. adsorbiert werden. Die Adsorption kann dabei entweder durch Physisorption, z.B. durch elektrostatische oder van-der-Waals-Wechselwirkungen, oder durch Chemisorption erfolgen. Andererseits kann gleichzeitig oder  
5 alternativ mindestens ein Teil des im überkritischen Fluid befindlichen Modifizierungsmittels mit der (inneren) Oberfläche des feinporösen Adsorbens bzw. mit einer oder mehreren reaktiven Gruppen an dieser Oberfläche reagieren, wobei mindestens ein Reaktionsprodukt als Modifizierung auf dieser Oberfläche verbleibt.

10

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich überraschenderweise hervorragend dazu, auch die inneren Oberflächen feinporöser Adsorbentien mit einem Porendurchmesser  $\leq 200$  nm, insbesondere von mikro- und submikroporösen Substanzen, zu modifizieren. Überkritische Fluide weisen gegenüber den nach dem Stand der Technik verwendeten  
15 flüssigen Lösungsmitteln eine deutlich geringere Viskosität und eine geringere Grenzflächenspannung auf. Hierdurch wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eine gute Benetzung der erfindungsgemäßen Adsorbentien, insbesondere der mikro- und submikroporösen Oberfläche, sicher gestellt. Insbesondere ist dies auch ein wesentlicher Faktor für eine qualitativ hochwertige Modifizierung mikro- und submikroporöser Adsorbentien.

20

Nach erfolgter Modifizierung kann das überkritische Fluid sehr leicht bei niedrigen Temperaturen durch ggf. vollständige Druckentspannung in den gasförmigen Zustand überführt werden und hierdurch aus dem feinporösen Adsorbens wieder vollständig ausgetrieben werden. Durch die geringe Dichte und die geringe Oberflächenspannung im  
25 gasförmigen Zustand treten keine Kapillarkondensationseffekte auf, wie dies bei der thermischen Abtrennung von Lösungsmitteln nach dem Stand der Technik der Fall ist. Somit kann das erfindungsgemäß verwendete Lösungsmittel relativ einfach und schonend wieder vollständig aus dem modifizierten Adsorbens entfernt werden.

30 Grundsätzlich ist jedes überkritische Fluid für das erfindungsgemäße Verfahren geeignet. Bevorzugt verwendet wird Kohlendioxid, Lachgas, niedere Alkane, insbesondere Propan und Butan, niedere Alkene, insbesondere Ethen, Methanol oder eine Mischung derselben.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird in der Regel bei Drücken zwischen 5,0 und  
35 40,0 MPa und Temperaturen zwischen 15 und 250°C durchgeführt. Die genauen Druck- und Temperatur-Werte sind von dem verwendeten überkritischen Fluid abhängig und können von Fachmann aufgrund seines allgemeinen Fachwissen geeignet gewählt werden.

Allgemein lässt sich sagen, dass für das erfindungsgemäße Verfahren die überkritischen Fluide insbesondere in der Nähe ihres kritischen Punktes verwendet werden.

5 Durch Variation der äußeren Parameter Druck und Temperatur können die physikalischen Eigenschaften überkritischer Fluide, die unmittelbaren Einfluss auf die Löslichkeit des gelösten Modifizierungsmittels haben, verändert werden. Dies hat auch Auswirkungen auf den Abscheidungsprozess der gelösten Modifizierungsmittel auf den Oberflächen der Adsorbentien, so dass über eine Variation dieser Parameter sowohl die Menge des adsorbierten Modifizierungsmittels wie auch die Größe der modifizierten Poren gezielt  
10 gesteuert werden kann. So lässt sich beispielsweise durch eine Variation des Drucks zwischen dem ein- und dem vierfachen kritischen Druck des Fluids die Löslichkeit der erfindungsgemäß geeigneten Modifizierungsmittel derart einstellen, dass im Sättigungszustand zwischen etwa 0,1 und 10 Gew.-% im überkritischen Fluid gelöst sind. Die Temperaturabhängigkeit im Hinblick auf die Löslichkeit ist komplizierter. Sie hängt in  
15 erster Linie vom Phasengleichgewicht zwischen dem Modifizierungsmittel und dem überkritischen Fluid ab. In erster Näherung nimmt mit ansteigender Temperatur die Dichte des Fluids und damit sein Lösungsvermögen ab.

Durch geeignete Führung der beiden Parameter Druck und Temperatur lässt sich die  
20 Abscheidung des Modifizierungsmittels in den Poren des feinporösen Adsorbens vorteilhafterweise soweit steuern, dass weitergehender Einfluss auf die Morphologie der abgeschiedenen Schichten genommen werden kann. Beispielsweise führt eine schnelle Abscheidung durch schnelle Druckentspannung zu amorphen Schichten, während bei entsprechend langsamerer Druckentspannung kristalline Schichten entstehen können.  
25

Die Temperatur kann auch variiert werden, um zusätzliche Effekte, wie z.B. die Temperaturabhängigkeit der Bildung verschiedener fester Phasen auf der (inneren) Oberfläche auszunutzen. Durch das Unter- oder Überschreiten von Glasumwandlungstemperaturen und anderen Phasenübergangstemperaturen kann daher ein geeignetes Modifizierungsmittel in verschiedenen festen Morphologien auf die (innere) Oberfläche des feinporösen Adsorbens aufgebracht werden. Beispielsweise verfestigen sich als Modifizierungsmittel einsetzbare Fettsäuren bei niedrigeren Temperaturen (abhängig von der konkret verwendeten Fettsäure) kristallin, während sie bei höheren Temperaturen flüssig kristalline Phasen bilden. Bei den Verfahren nach dem Stand der Technik können derartige Effekte  
35 nicht ausgenutzt werden.

- Als Modifizierungsmittel kann jede Substanz verwendet werden, die dazu geeignet ist, durch die Modifizierung der inneren Oberfläche eines feinporösen Adsorbens die Eigenschaften des Adsorbens zu beeinflussen. Beispiele für erfindungsgemäße Modifizierungsmittel sind organische Verbindungen, metallorganische Verbindungen, anorganische Verbindungen oder Gemische dieser Substanzen. Auch Mikroemulsionen wasserlöslicher Salze in Micellen geeigneter Tenside können als Modifizierungsmittel eingesetzt werden. Daneben können auch alle Substanzen, die im Stand der Technik zur Modifizierung der Oberflächen feinporöser Adsorbentien bekannt sind, verwendet werden.
- 10 Ohne Einschränkung der Allgemeinheit sind konkrete organische Modifizierungsmittel beispielsweise Benzol, Glycerin, Fettsäuren, Benzoesäure, Polyethylenglykole, Squalan, Paraffine, Octadecan. Diese Substanzen sind insbesondere für die Herstellung von Molekularsieben geeignet. Neben anderen können als metallorganische Modifizierungsmittel z.B. Titan-, Zirkonium-, Vanadium-, Yttrium-, Kupfer- Molybdän-ethoxylate oder
- 15 -isopropylate, oder Koordinationsverbindungen wie z.B. Ferrocen, Metallocene oder Übergangsmetallkomplexe mit Tetramethylheptandionen oder Diisopropyldithiocarbamaten verwendet werden. Dies führt in der Regel zu katalytisch aktiven Adsorbentien. Die auf die (innere) Oberfläche der Adsorbentien aufgetragenen metallhaltigen Verbindungen können im Rahmen einer Nachbehandlung reduziert werden, so dass die
- 20 (innere) Oberfläche im Endeffekt mit Metallen modifiziert ist.

- In der Regel werden 0,1 bis 10 Gew.-% Modifizierungsmittel bezogen auf die Lösung bzw. Dispersion des überkritischen Fluids eingesetzt. Hierbei muss die Beladung des überkritischen Fluids mit dem Modifizierungsmittel auf die äußeren Bedingungen wie
- 25 Druck und Temperatur abgestimmt werden. Der Fachmann ist jedoch in der Lage die geeigneten Parameter aufgrund seines Fachwissens zu wählen.

- Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist grundsätzlich jedes feinporöse Adsorbens geeignet. Dabei können die verwendeten Adsorbentien jeweils ausschließlich
- 30 oder vorwiegend Makro-, Meso-, Mikro- oder Submikroporen oder ein Gemisch dieser Poren aufweisen. Bevorzugt werden Kohlenstoff haltige Adsorbentien, Zeolithe, Kieselgele, Aluminiumoxide oder Gemische derselben modifiziert. Als Kohlenstoff haltiges Adsorbens sind dabei besonders bevorzugt Aktivkohle, Aktivkoks oder Kohlenstoffmolekularsiebe.

- 35 Bevorzugt werden MMMS-poröse Adsorbentien modifiziert, bei denen  $\geq 30$  Vol.-% des Porenvolumens auf Poren mit Porendurchmesser  $\leq 50$  nm entfällt. Besonders bevorzugt

werden MMMS-poröse Adsorbentien modifiziert, bei denen  $\geq 30$  Vol.-% des Porenvolumens auf Poren mit Porendurchmesser  $\leq 2$  nm entfällt.

Das MMMS-poröse Adsorbens kann auch von Adsorbaten befreit oder mit adsorbierten  
5 Adsorbaten vorliegen. Im Fall von Wasser als Adsorbat bedeutet dies beispielsweise, dass  
entweder ein getrocknetes oder ein ungetrocknetes Adsorbens verwendet wird. Letzteres  
wird z.B. bevorzugt, wenn die Modifizierung unter gleichzeitiger Hydrolyse des  
Modifizierungsmittels erfolgen soll. Bei den Verfahren nach dem Stand der Technik ist  
eine Modifizierung unter gleichzeitiger hydrolytischer Reaktion des Modifizierungsmittels  
10 – wenn überhaupt – nur bedingt möglich.

Ferner besteht die Möglichkeit, dass als Edukt feinporöse Adsorbentien ohne oder mit  
bereits erfolgter Oberflächenmodifizierung verwendet werden, wobei im letzteren Fall die  
Modifizierung erfindungsgemäß oder auf andere Weise erfolgt sein kann.

15 Neben einer Verwendung als Endprodukt kann das erfindungsgemäß modifizierte  
Adsorbens als Zwischenprodukt zur weiteren physikalischen und/oder chemischen  
Behandlung und/oder zur weiteren Modifizierung nach den erfindungsgemäßen Verfahren  
oder einem anderen Modifizierungsverfahren nach dem Stand der Technik verwendet  
20 werden.

In einer besonderen Ausführungsform erhält das feinporöse Adsorbens durch die  
erfindungsgemäße Oberflächenmodifizierung der inneren Oberfläche katalytische  
Eigenschaften.

25 Besonders vorteilhaft kann das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung eines  
Molekularsiebes verwendet werden. Hierbei wird die innere Oberfläche z.B. eines  
Kohlenstoff haltigen feinporösen Adsorbens, insbesondere Aktivkohle oder Aktivkoks, mit  
Substanzen modifiziert, die bei einer Pyrolyse Kohlenstoff bilden können. Ohne  
30 Einschränkung der Allgemeinheit sind Beispiele für bei der Pyrolyse Kohlenstoff  
abspaltende Substanzen Benzol, Benzoesäure, Fettsäuren, Glycerin und/oder Polyethylen-  
glykole. Die verwendeten Modifizierungsmittel können je nach ihrer Molekülgröße nur in  
die entsprechend größeren Poren eindringen und diese ggf. verschließen, während kleinere  
Poren unmodifiziert bleiben. In einer der Modifizierung folgenden thermischen  
35 Behandlung des modifizierten Adsorbens wird insbesondere der Kohlenstoff aus den  
eingebrachten Modifizierungsmitteln abgespalten und verbleibt in den Poren, während  
gasförmige und flüchtige Reaktionsprodukte aus dem Porensystem ausgetrieben werden.



Die in die Poren eingebrachten Modifizierungsmittel führen dazu, dass aus ursprünglich größeren Poren kleinere Poren entstehen, so dass es insgesamt zu einer Erhöhung der Anzahl an kleineren Poren kommt. Durch das erfindungsgemäße Verfahren ist es somit möglich, Kohlenstoffmolekularsiebe mit einer definierten und engen Porengrößen-  
5 verteilung herzustellen.

In einer bevorzugten Ausführungsform können die Eigenschaften des erfindungsgemäß hergestellten Kohlenstoffmolekularsieves gezielt verändert werden. Hierbei wird im Anschluss an die thermische Behandlung das Kohlenstoffmolekularsieb analog zum Stand  
10 der Technik einer anschließenden Aktivierung unterzogen, wobei die verengten Poren um einen definierten Wert aufgeweitet werden (Carbon, 33 (1995), Nr.12, 1717-1725). Besonders bevorzugt erfolgt eine chemische oder eine Dampfaktivierung.

In weiteren einer besonderen Ausführungsform kann das erfindungsgemäße Verfahren zur  
15 Herstellung eines Arzneimittels verwendet werden. Hierbei wird innere Oberfläche eines Kohlenstoff haltigen Adsorbens, insbesondere Aktivkohle und/oder CMS (Kohlenstoffmolekularsieb/e), mit einem oder mehreren Modifizierungsmitteln, insbesondere Arzneimittelwirkstoffen, oberflächenmodifiziert. Derartige, an Aktivkohle oder CMS gebundene Pharmazeutika sind vorteilhafterweise dazu geeignet, einen  
20 konstanten Wirkstoffspiegel im Körper zu erzielen, indem sie die an den feinporösen Kohlenstoff gebundenen Arzneimittelwirkstoffe kontrolliert abgeben (controlled release). Dabei ist die medizinische Unbedenklichkeit von Aktivkohlepräparaten durch die seit vielen Jahren praktizierte Verwendung von Kohle bei diarrhäischen Erkrankungen zur Adsorption von Toxinen u.ä. gegeben. Vorteilhaft ist weiterhin, dass die Modifizierung mit  
25 einem überkritischen Fluid den Wirkstoff sehr schonend in die Trägersubstanz, das Adsorbens, einbringt und dass die Löslichkeit vieler Arzneistoffe in überkritischen Fluiden gut ist. Ferner sind aufgrund des einfachen Modifizierungsschrittes mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Arzneimittel deutlich kostengünstiger und wirtschaftlicher als beispielsweise nach dem Stand der Technik aufwendig hergestellte  
30 Controlles-Release-Arzneimittel auf Microcomposite-Basis.

Vorteilhafterweise besteht bei dem erfindungsgemäßen Verfahrens die Möglichkeit, zunächst einen oder mehrere Substanzen an einem feinporösen Adsorbens zu adsorbieren und diese dann gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren mit einem Modifizierungsmittel  
35 reagieren zu lassen. Hierdurch können ein oder mehrere Reaktionsprodukte zur Modifizierung der inneren Oberfläche angelagert werden, während andere Reaktionsprodukte gegebenenfalls in dem überkritischen Fluid gelöst werden.

- Überraschenderweise ist es möglich mit dem erfindungsgemäßen Verfahren Modifizierungsmittel in feinporöse Adsorbentien, insbesondere in Mikro- und Submikroporen, gezielt einzubringen. Auch können mit dem erfindungsgemäßen Verfahren qualitativ
- 5 hochwertige Oberflächenmodifizierungen, d.h. die Herstellung selektiver und katalytisch wirksamer Adsorbentien, vorgenommen werden. Das erfindungsgemäße Verfahren stellt im Vergleich zum Stand der Technik ein technisch und wirtschaftlich vorteilhaftes Verfahren zur Modifizierung der inneren Oberflächen von feinporösen Adsorbentien dar.

Ohne Einschränkung der Allgemeinheit wird das erfindungsgemäße Verfahren anhand einiger Ausführungsbeispiele näher erläutert.

#### 1. Modifizierung einer Aktivkohle mit Zirkonium(IV)oxid

- 5 Es werden 0,15 g Körner einer ungetrockneten, nicht modifizierte Formaktivkohle für die Gasreinigung eingewogen und mit einer Lösung von 0,2 g Zirkoniumisopropylat in 4,5 ml überkritischem Kohlendioxid ( $\text{SCCO}_2$ ) bei einer Temperatur von 40°C und einem Druck von 150 bar ca. 30 Minuten kontaktiert. Erhalten werden dabei braun-gräuliche Aktivkohlepellets, die sowohl auf der Außenseite wie auch im Korninneren weiße Partikel
- 10 enthielten, da das Zirkoniumisopropylat sehr schnell hydrolysiert und unter den genannten Bedingungen weißes, hochreines Zirkonium(IV)oxid mit einer großen Oberfläche liefert. Das zur Hydrolyse benötigte Wasser stammt dabei aus der ungetrockneten Aktivkohle. Die Gewichtszunahme der Formaktivkohle durch die Modifizierung beträgt ca. 20 %.

#### 15 2. Modifizierung einer Aktivkohle mit Palmitinsäure

- Es werden 0,5 g Körner einer ungetrockneten, nicht modifizierten Formaktivkohle für die Gasreinigung eingewogen und mit einer Lösung von 0,14 g Palmitinsäure und 0,05 g 2-Propanol in 4,5 ml überkritischen Kohlendioxid bei einer Temperatur von 40°C und einem Druck von 120 bar 20 Minuten lang kontaktiert. Anschließend wird der Druck
- 20 langsam (2 bar/min) entspannt, um das Kohlendioxid von der Kohle zu desorbieren, wobei die adsorbierte Palmitinsäure und ein Teil des 2-Propanols auf der Aktivkohle zurückbleiben.

Zur weiteren Modifizierung der inneren Oberfläche wird die modifizierte Aktivkohle bei 900°C 60 Minuten thermisch behandelt.

25

#### 3. Modifizierung einer Aktivkohle mit Octadecan

- Es werden 0,5 g Körner einer ungetrockneten, nicht modifizierten Gasreinigung-Formaktivkohle eingewogen und mit einer Lösung von 0,25 g Octadecan in 4,5 ml überkritischen Kohlendioxid bei einer Temperatur von 50°C und einem Druck von 200 bar
- 30 30 Minuten lang kontaktiert. Anschließend wird der Druck langsam (2 bar/min) entspannt, um das Kohlendioxid von der Kohle zu desorbieren, wobei das adsorbierte Octadecan auf der Aktivkohle zurückbleibt.

Die erhaltene Aktivkohle eignet sich insbesondere für spezielle Adsorptions- und Chromatographieprozesse.

35

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Modifizierung der Oberflächen von feinporösen Adsorbentien mit einem Porendurchmesser  $\leq 200$  nm,  
dadurch gekennzeichnet, dass man das Adsorbens oder ein Gemisch mehrerer Adsorbentien mit einem überkritischen Fluid kontaktiert,  
welches ein oder mehrere Modifizierungsmittel gelöst und/oder dispergiert enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet, dass ein feinporöses Adsorbens verwendet wird, bei dem  $\geq 30$  Vol.-% des Porenvolumens auf Poren mit einem Porendurchmesser von  $\leq 50$  nm, insbesondere  $\leq 2$  nm, entfällt.
3. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 oder 2,  
dadurch gekennzeichnet, dass das überkritische Fluid nach der Oberflächenmodifizierung durch Überführung in den gasförmigen Zustand aus dem feinporösen Adsorbens entfernt wird.
4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3,  
dadurch gekennzeichnet, dass als überkritisches Fluid Kohlendioxid, Lachgas, niedere Alkane, insbesondere Propan und/oder Butan, und/oder niedere Alkene, insbesondere Ethen, und/oder Methanol verwendet werden.
5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4,  
dadurch gekennzeichnet, dass als Modifizierungsmittel ein Metall, insbesondere ein Edelmetall, eine organische Verbindung, eine metallorganische Verbindung und/oder eine anorganische Verbindung verwendet wird.
6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5,  
dadurch gekennzeichnet, dass ein feinporöses Adsorbens mit Makro- und/oder Meso- und/oder Mikro- und/oder Submikroporen verwendet wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6,  
dadurch gekennzeichnet, dass als feinporöses Adsorbens Kohlenstoff haltige Adsorbentien und/oder Zeolithe und/oder Kieselgele und/oder Aluminiumoxide modifiziert werden.
8. Verfahren nach Anspruch 7,  
dadurch gekennzeichnet, dass als Kohlenstoff haltiges Adsorbens Aktivkohle und/oder Aktivkoks modifiziert wird.
9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8,  
dadurch gekennzeichnet, dass für die Oberflächenmodifizierung ein bereits oberflächenmodifiziertes feinporöses Adsorbens verwendet wird.
10. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9,  
dadurch gekennzeichnet, dass das feinporöse Adsorbens nach der Oberflächenmodifizierung physikalisch und/oder chemisch behandelt und/oder weiter oberflächenmodifiziert wird.
11. Verfahren zur Herstellung eines Molekularsiebes,  
dadurch gekennzeichnet, dass die innere Oberfläche eines feinporösen Adsorbens mit einem oder mehreren Kohlenstoff haltigen Modifizierungsmitteln, welche bei einer thermischen Behandlung Kohlenstoff bilden, nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10 oberflächenmodifiziert wird und dass das oberflächenmodifizierte, feinporöse Adsorbens anschließend thermisch behandelt wird, wobei der Kohlenstoff aus dem Kohlenstoff haltigen Modifizierungsmittel in dem oberflächenmodifizierten Adsorbens verbleibt, während gasförmige und/oder flüchtige Reaktionsprodukte aus dem Adsorbens ausgetrieben werden.
12. Verfahren zur Herstellung eines Molekularsiebes nach Anspruch 11,  
dadurch gekennzeichnet, dass als Kohlenstoff haltiges Modifizierungsmittel Benzol, Benzoesäure, Fettsäuren, Glycerin und/oder Polyethylenglykole verwendet werden.

13. Verfahren zur Herstellung eines Molekularsiebes nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass als feinporöses Adsorbens Aktivkohle und/oder Aktivkoks modifiziert wird.
14. Verfahren zur Herstellung eines Molekularsiebes nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass das feinporöse Adsorbens nach der thermischen Behandlung aktiviert wird.
15. Verfahren zur Herstellung eines Arzneimittels, dadurch gekennzeichnet, dass ein Kohlenstoff haltiges feinporöses Adsorbens mit einem oder mehreren Arzneimittelwirkstoffen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10 oberflächenmodifiziert wird.
16. Verfahren zur Herstellung eines Arzneimittels nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass als Kohlenstoff haltiges feinporöses Adsorbens Aktivkohle und/oder ein Kohlenstoffmolekularsieb modifiziert wird.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. .onal Application No

PCT/EP 01/00503

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01J20/32 B01J20/20 C01B31/08 B01J21/18 A61K9/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01J C01B A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 934 919 A (WAKAYAMA) 11 August 1999 (1999-08-11) page 24, line 5 - line 12 page 23, line 40 - line 43 ---	1-10
P,X	WO 00 72960 A (MERCK PATENT GMBH) 7 December 2000 (2000-12-07) page 3, line 18 - line 20 page 5, line 13 - line 19 page 7, line 9 - line 16; claim 1 ---	1,4-7
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 06, 30 June 1997 (1997-06-30) & JP 09 049829 A (AGENCY OF IND SCIENCE &AMP;TECHNOL), 18 February 1997 (1997-02-18) abstract --- -/--	1,4-7

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 June 2001

Date of mailing of the international search report

27/06/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hilgenga, K

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. .onal Application No

PCT/EP 01/00503

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	YARITA T ET AL: "In situ silylation of silica-based packings using supercritical fluid as reaction medium" JOURNAL OF CHROMATOGRAPHY A,NL,ELSEVIER SCIENCE, vol. 724, no. 1, 16 February 1996 (1996-02-16), pages 373-377, XP004039583 ISSN: 0021-9673 page 373 -page 374	1,2,4-7
A	WO 97 47382 A (GHOSAL) 18 December 1997 (1997-12-18) claims 6,7	11,13
A	EP 0 774 296 A (CORNING INCORPORATED) 21 May 1997 (1997-05-21) column 4, line 37 - line 45 column 12, line 20 - line 49	11,14
A	WO 99 25322 A (CARLI FABIO ;COLOMBO ITALO (IT); ALESSI PAOLO (IT); CORTESI ANGELO) 27 May 1999 (1999-05-27) claim 6	15



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/00503

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 934919	A	11-08-1999	JP 2961650 B	12-10-1999
			JP 10101599 A	21-04-1998
			AU 4320597 A	17-04-1998
			CN 1237952 A	08-12-1999
			WO 9813323 A	02-04-1998
WO 0072960	A	07-12-2000	NONE	
JP 09049829	A	18-02-1997	JP 2818857 B	30-10-1998
WO 9747382	A	18-12-1997	AU 720312 B	25-05-2000
			AU 3286497 A	07-01-1998
			BR 9710978 A	31-10-2000
			CA 2258189 A	18-12-1997
			CN 1227509 A	01-09-1999
			EP 0909212 A	21-04-1999
			JP 2000512203 T	19-09-2000
EP 774296	A	21-05-1997	AU 7067896 A	22-05-1997
			BR 9605497 A	11-08-1998
			CA 2187490 A	18-05-1997
			JP 9173828 A	08-07-1997
			TW 390866 B	21-05-2000
WO 9925322	A	27-05-1999	IT 1296464 B	25-06-1999
			AU 2153199 A	07-06-1999
			BR 9814656 A	03-10-2000
			EP 1033977 A	13-09-2000

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter. nationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/00503

<b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> IPK 7 B01J20/32 B01J20/20 C01B31/08 B01J21/18 A61K9/14		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b> Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 B01J C01B A61K		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) WPI Data, EPO-Internal, PAJ		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 934 919 A (WAKAYAMA) 11. August 1999 (1999-08-11) Seite 24, Zeile 5 - Zeile 12 Seite 23, Zeile 40 - Zeile 43 ---	1-10
P, X	WO 00 72960 A (MERCK PATENT GMBH) 7. Dezember 2000 (2000-12-07) Seite 3, Zeile 18 - Zeile 20 Seite 5, Zeile 13 - Zeile 19 Seite 7, Zeile 9 - Zeile 16; Anspruch 1 ---	1,4-7
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 06, 30. Juni 1997 (1997-06-30) & JP 09 049829 A (AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL), 18. Februar 1997 (1997-02-18) Zusammenfassung ---	1,4-7
	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen: *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche  18. Juni 2001		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts  27/06/2001
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter  Hilgenga, K

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/00503

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	YARITA T ET AL: "In situ silylation of silica-based packings using supercritical fluid as reaction medium" JOURNAL OF CHROMATOGRAPHY A,NL,ELSEVIER SCIENCE, Bd. 724, Nr. 1, 16. Februar 1996 (1996-02-16), Seiten 373-377, XP004039583 ISSN: 0021-9673 Seite 373 -Seite 374 ----	1,2,4-7
A	WO 97 47382 A (GHOSAL) 18. Dezember 1997 (1997-12-18) Ansprüche 6,7 ----	11,13
A	EP 0 774 296 A (CORNING INCORPORATED) 21. Mai 1997 (1997-05-21) Spalte 4, Zeile 37 - Zeile 45 Spalte 12, Zeile 20 - Zeile 49 ----	11,14
A	WO 99 25322 A (CARLI FABIO ;COLOMBO ITALO (IT); ALESSI PAOLO (IT); CORTESI ANGELO) 27. Mai 1999 (1999-05-27) Anspruch 6 -----	15

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Inter. Signales Aktenzeichen

PCT/EP 01/00503

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 934919 A	11-08-1999	JP 2961650 B	12-10-1999
		JP 10101599 A	21-04-1998
		AU 4320597 A	17-04-1998
		CN 1237952 A	08-12-1999
		WO 9813323 A	02-04-1998
WO 0072960 A	07-12-2000	KEINE	
JP 09049829 A	18-02-1997	JP 2818857 B	30-10-1998
WO 9747382 A	18-12-1997	AU 720312 B	25-05-2000
		AU 3286497 A	07-01-1998
		BR 9710978 A	31-10-2000
		CA 2258189 A	18-12-1997
		CN 1227509 A	01-09-1999
		EP 0909212 A	21-04-1999
		JP 2000512203 T	19-09-2000
EP 774296 A	21-05-1997	AU 7067896 A	22-05-1997
		BR 9605497 A	11-08-1998
		CA 2187490 A	18-05-1997
		JP 9173828 A	08-07-1997
		TW 390866 B	21-05-2000
WO 9925322 A	27-05-1999	IT 1296464 B	25-06-1999
		AU 2153199 A	07-06-1999
		BR 9814656 A	03-10-2000
		EP 1033977 A	13-09-2000